

На правах рукописи

ШАЙДУЛЛИНА Ильмира Атласовна

НОРМИРОВАНИЕ И МИНИМИЗАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ОПАСНОСТИ
НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ ДЛЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ
(на примере ОАО «Татнефть»)

Специальность: 03.00.16 - экология

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть, г. Бугульма) и кафедре прикладной экологии ГОУ ВПО «Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина».

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Латыпова Венера Зиннатовна

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Евгеньев Михаил Иванович

кандидат химических наук, доцент
Тунакова Юлия Алексеевна

Ведущее учреждение: Башкирский государственный университет

Защита диссертации состоится 19 сентября 2006 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного Совета Д 212.081.19 при ГОУ ВПО «Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина», 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ГОУ ВПО «Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина».

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, КГУ, отдел аспирантуры.

Автореферат разослан 15 августа 2006 г.

Ученый секретарь, доктор химических наук,
профессор



В. Е. Евтюгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Впервые добыча сырой нефти в значительных количествах началась в мире в 1880 году. С тех пор ее добыча росла экспоненциально. Добыча нефти и нефтепродуктов, их переработка и транспортировка оказывают значительное воздействие на состояние окружающей среды, приводят к глубокому изменению всех звеньев естественных биоценозов или их полной трансформации. Ежегодно на поверхности Земли рассеивается около 50 млн. тонн нефти. Подобные масштабы нефтедобычи и высокий уровень рассеяния позволяют отнести нефтепродукты к приоритетным загрязняющим веществам (Шоба и др., 2001). В настоящее время нефтяные продукты постоянно расходуются на удовлетворение более 60% мировых энергетических потребностей. Известно, что энергетическая программа России на длительную перспективу предусматривает увеличение добычи “черного золота”, а это, в свою очередь, ведет к расширению сети трубопроводов, возрастает количество перевозок нефти и нефтепродуктов.

Почва является невозобновимым природным ресурсом, и предотвращение дальнейшего загрязнения почвенного покрова нефтью и нефтепродуктами в настоящее время приобрело общегосударственное значение. Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами вызывает глубокие изменения тех важнейших свойств почв, которые обеспечивают выполнение почвами своих экосистемных и биосферных функций, что приводит к потере загрязненными почвами плодородия, выведению из хозяйственного оборота значительного количества продуктивных земель. Решение этих проблем важно и для Республики Татарстан (РТ), на территории которой более 50 лет назад была впервые обнаружена нефть и с тех пор интенсивно ведется ее добыча. Поэтому неотъемлемой частью современной экологической стратегии ОАО «Татнефть» является рекультивация техногенно нарушенных земель и минимизация нефтяного загрязнения почв.

Важнейшим условием оптимизации затрат на проведение работ по рекультивации является научное обоснование регионального норматива допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ, который на данный момент в Татарстане отсутствует. Для решения задач охраны окружающей среды важное значение имеют также оценка экологической опасности нефтезагрязненных почв, объемов образования нефтезагрязненных отходов и поиск путей повышения эксплуатационной надежности трубопроводов, используемых в системе нефтесбора.

Таким образом, проблемы, связанные с загрязнением почв нефтью и нефтепродуктами в зоне нефтедобычи, на участках размещения нефтепродуктов и в ходе их транспортировки, являются чрезвычайно актуальными.

Цель данной работы - определение допустимых уровней содержания нефти в выщелоченных черноземах РТ и поиск путей защиты почв от нефтяного загрязнения при разработке нефтяных месторождений и транспортировке нефти (на примере ОАО «Татнефть»).

Задачи исследований:

1. На основе результатов полевых и лабораторных исследований выявить лимитирующий признак вредности остаточной нефти в нефтезагрязненной почве после проведения рекультивационных работ для окружающей среды и определить уровень ее допустимого содержания в почве на территории нефтедобычи Республики Татарстан.

2. Методами экотоксикологии и экологического нормирования дать сравнительную характеристику экологической опасности почв, загрязненных сернистой нефтью, до и после их рекультивации.

3. Провести ранжирование диапазона содержания необходимой сернистой нефти в почвах в результате разгерметизации трубопроводов или авариях для отнесения их к различным классам опасности. С учетом класса опасности, плотности нефтезагрязнённой почвы, площади аварийного разлива и глубины проникновения нефти в почву оценить количество образования нефтезагрязнённых почв, подлежащих рекультивации либо использованию для выделения из них нефти.

4. Систематизировать основные источники образования нефтесодержащих отходов технологических процессов в сфере деятельности ОАО «Татнефть», оценить их опасность для окружающей среды, объем и нормативы образования нефтесодержащих отходов из разных источников.

5. На основе комплексного физико-химического исследования антикоррозионных свойств ряда известных материалов и предложенных в данной работе их модификаций выявить наиболее эффективные и технологичные для изоляции внутренней поверхности металлопластмассовых труб, используемых в системе нефтесбора, в целях предотвращения аварийных разливов и защиты почв от загрязнения нефтью в процессе ее транспортировки.

Научная новизна. Впервые для выщелоченных черноземов РТ научно обоснован допустимый уровень остаточного содержания нефти в почвах после проведения рекультивационных работ, лимитируемый воздействием остаточной нефти на фитопродуктивность почв.

Экспериментально показано снижение экологической опасности нефтезагрязненных почв после их рекультивации по данным исследования водных вытяжек из образцов почв после рекультивации и водных фильтратов из рекультивированных почв, а также по результатам экологического нормирования.

Определена опасность почв, загрязненных сырой необходимой нефтью, для сопредельных природных сред и ранжирован диапазон

содержания нефти в нефтезагрязненных почвах III (> 275 г/кг) и IV (≤ 275 г/кг) классов опасности.

Предложены пленкообразующие ингибирующие составы для антикоррозионной защиты внутренней металлической поверхности металлопластмассовых труб, используемых в системе нефтесбора. Выявлен эффект последствия защитной пленки за счет образования хемосорбционных слоев, пассивирующих металл, обнаруживаемый после ее смыва с образцов растворителем и при ее механическом удалении по сдвигу стационарного потенциала в положительную область, резкому снижению тока анодного растворения и по данным гравиметрического метода.

На защиту выносятся положения:

1. Научно обоснованный допустимый уровень остаточного содержания нефти в почвах после проведения рекультивационных работ, лимитируемый ее воздействием на фитопродуктивность почв.

2. Оценка и обоснование снижения экологической опасности нефтезагрязненных почв после их рекультивации для окружающей среды.

3. Диапазоны содержания необводненной сернистой нефти в почвах для отнесения их к различным классам опасности.

4. Предложенные пленкообразующие ингибирующие составы для антикоррозионной защиты внутренней металлической поверхности металлопластмассовых труб, используемых в системе нефтесбора, с выявленным эффектом последствия защитной пленки за счет образования хемосорбционных слоев, пассивирующих металл.

Практическая значимость. Норматив остаточного содержания нефти в почвах после проведения рекультивационных работ, разработанный заданию МПР РФ от 12.09.2002 № 574 и утвержденный Управлением по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора РФ по РТ, может быть использован для целей оценки экологических ущербов и эффективности природоохранных мероприятий. Внедрение норматива ДОСНП в систему управления охраной окружающей среды ОАО «Татнефть» позволит получить экономический эффект в размере 1612,416 тыс. руб. с одного гектара за счет не взыскания вреда за загрязнение почв РТ нефтепродуктами после проведения рекультивационных мероприятий ($K_{ЗАГ}=0$) за вычетом затрат на рекультивацию нефтезагрязненных земель.

Определенная в работе опасность нефтезагрязненных почв для окружающей среды и обоснованный диапазон содержания необводненной нефти в почвах III и IV классов опасности, согласованный с ГУПР по РТ, позволяют формализовать выбор способа обращения с ними (рекультивация либо использование для выделения нефти).

Систематизация на основе анализа технологических процессов в сфере деятельности ОАО «Татнефть» основных источников образования нефтесодержащих отходов и оценка количества их образования при разливах нефти в результате разгерметизации трубопроводов или авариях переданы в

ОАО «Татнефть» для разработки мероприятий по минимизации объемов их образования и снижения опасности для окружающей среды.

Разработаны (в соавторстве) и внедрены в системе ОАО «Татнефть» следующие руководящие документы (РД): «Унифицированные методики определения физико-химических свойств нефти и анализа пластовых и сточных вод» РД 153-39.2–258-02; «Технологический регламент процесса утилизации жидких и твердых отходов химических лабораторий подразделений ОАО «Татнефть» РД 153-39.0–244-02; «Расчет класса опасности нефтезагрязненной почвы» РД 153-39.0–307-03; «Технологический регламент на работы по сбору и транспортировке нефтезагрязненного грунта на стационарные установки по выделению нефти» РД 153-39.0–368-04; «Технологический регламент процесса утилизации жидких и твердых отходов бурения в условиях скважины» РД 153-39.0–410-05; «Технологический регламент процесса утилизации жидких и твердых отходов КРС, ПРС, ОПЗ и ПНП» РД 153-39.0–425–05; «Система управления отходами в ОАО «Татнефть» РД 153-39.0-434-05. Введение в действие данных РД позволило предотвратить экологический ущерб от деятельности ОАО «Татнефть» на 21,8 млн. руб./год.

Установленная большая чувствительность *Ceriodaphnia* aff. на содержание нефти в исследуемых почвенных образцах позволяет рекомендовать этот тест-объект для целей мониторинга.

Отдельные разделы диссертационной работы используются в учебном процессе ГОУ ВПО «Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина» при чтении общепрофессионального курса «Экологическое нормирование» для студентов по специальности 013100-экология.

Личный вклад автора

Отбор, подготовка и анализ проб почв, водных вытяжек, растительных образцов, планирование химико-экологических экспериментов по экологическому нормированию, испытания антикоррозионных составов, расчет образования нефтезагрязненных отходов, классов их опасности, статистическая обработка результатов экспериментов, их обобщение и формулирование выводов на их основе проведены лично автором.

Соавторами публикаций являются научный руководитель, д.х.н., проф. Латыпова В.З., а также научный консультант к.х.н., в.н.с. Мутин И.И., д.т.н., академик АН РТ Ибатуллин Р.Р., д.т.н. Валовский В.М., д.х.н., проф. КГТУ (КАИ) Глебов А.Н., оказавшие ценную консультационную помощь при выполнении работы; сотрудники ТатНИПИнефть (г. Бугульма, РТ): с.н.с. Исхакова Н.М., Сахабутдинов К.Г., Павлюк Н.В., принявшие участие в проведении экспериментов (разделы 3.1, 3.2, 4.2), обсуждении результатов и составлении РД, которым автор приносит свою благодарность.

В процессе работы над диссертацией и при составлении рекомендаций также учтены конструктивные советы д.т.н. Сахабутдинова Р.З., к.т.н.

Зайцева В.И., к.г.-м.н. Ибрагимова Р.Л., к.х.н. Хасановой Д.К, к.х.н. Малахиной Л.В, Мишаниной О.Е., Шакирова Ф.Ш., Шакировой И.Р., которым автор выражает признательность.

Публикации и апробация работы. По результатам, представленных в работе исследований, опубликовано 12 работ, в том числе 9 статей (из них 2 - в журналах, рекомендованных ВАК) и 3 ведомственных РД. Материалы диссертационной работы докладывались автором на региональных школах - конференциях «Химия и инженерная экология» (Казань-Чебоксары, 2002 г; Казань-Чистополь, 2003 г., Казань – Набережные Челны, 2004 г.), научно-технической конференции, посвященной 50-летию ТатНИПИнефть (Бугульма, 2006 г.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из Введения, 4 Глав, Выводов, Списка литературы и Приложения. Материал изложен на 137с. машинописного текста, содержит 29 таблиц, 24 рисунка, 124 ссылки на литературу.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** сформулированы актуальность и цель диссертационной работы, поставлены задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

ГЛАВА 1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ПОВЕДЕНИЕ НЕФТИ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ (Обзор литературы)

В данной главе рассмотрены состав нефтей, пути поступления, процессы трансформации, миграции нефти и нефтепродуктов в окружающей среде. Детально рассмотрены основы гигиенического и экологического нормирования содержания вредных веществ (нефти) в почве. Приводится аналитический обзор научно-технической литературы по способам повышения надежности нефтепроводов. Дается обоснование постановки задачи.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе рассмотрены материалы и методы исследования, охарактеризована аппаратура, методики проведения исследований. Исследования по экологическому нормированию проводили на естественном типе почвы, преобладающем в Татарстане - выщелоченном чернозёме. На территории РТ добываются нефти из различных отложений - из девонских (девонская нефть) и из карбоновых отложений с высоким содержанием серы (сернистая нефть). Объектами исследований явились наиболее токсичная сернистая нефть карбоновых отложений, в ряде случаев – низкосернистая девонская нефть. Лабораторные и полевые исследования проводили комплексом методов, принятых в нефтехимии, почвоведении, санитарно-

гигиеническом и экологическом нормировании, электрохимии, с использованием эколого-аналитических методик, принятых в системе экологического мониторинга.

Обоснованы схемы лабораторных и полевых экспериментов.

Изложены методики исследования ингибирующих составов, используемых для защиты металлических конструкций от коррозии: определение времени предварительного высыхания нанесенных пленок; кинематической вязкости; защитные свойств гравиметрическим и электрохимическими методами.

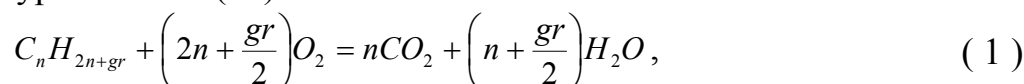
Статистическую обработку результатов проводили с использованием пакета стандартных компьютерных программ (Excel, Statistica). При обработке результатов исследований по определению допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почве после рекультивации в качестве аппроксимирующей функции использовали сглаживающий сплайн.

ГЛАВА 3 ОБОСНОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕФТИ В РЕКУЛЬТИВИРОВАННЫХ ПОЧВАХ

В данной работе проведены полевые и экспериментальные исследования по обоснованию величины допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почве (ДОСНП) для выщелоченных черноземов после проведения рекультивационных работ.

Нефть, попадая в почву, вызывает закупоривание почвенных капилляров, приводящее к ухудшению её водно-воздушного режима, а также нарушение соотношения C:N. Известно, что углеводороды, входящие в состав нефти, подвергаются в почве цепи трансформаций. Эти продукты окислительной трансформации и сами по себе компоненты нефти способны служить для почвенной биоты (микроорганизмов и высших растений) не только источником энергии, но и источником углерода для построения организмов. После отмирания этих организмов органический углерод, в конечном счете, окисляется до диоксида углерода и воды (Зильберман и др., 2003).

Суммарно процесс биodeградации углеводородов можно представить схематическим уравнением (1)



где gr - гомологическая разность (2 – для предельных углеводородов; 0 – для циклических и т.д.).

На самом деле процесс протекает значительно сложнее, поскольку в ходе окисления образуется целая гамма промежуточных соединений, в том числе

спирты, альдегиды и органические кислоты. Химические свойства соединений, участвующих в процессе биологической деградации нефтяных загрязнений, могут существенно различаться между собой, сохраняя при этом, как минимум две общие черты: присутствие углеводородных цепей в составе своих молекул и способность к окислению в микробиологических процессах.

Увеличение содержания водорастворимых продуктов метаболизма (спирты, альдегиды, органические кислоты), лимитирует рост и развитие нитрифицирующих бактерий в почве, что способствует нарушению цикла круговорота азота. Определенная часть аммиака, образовавшегося в процессе аммонификации, минуя стадию нитрификации, поступает непосредственно в почвенный поглощающий комплекс и используется микроорганизмами в качестве азотного питания, так как ион аммония способен адсорбироваться почвенным поглощающим комплексом и не вымывается (в отличие от нитрат-ионов). Также в результате избытка «органического углерода», слабощелочной реакции среды и низкого окислительно-восстановительного потенциала наблюдается интенсификация процессов денитрификации, которая приводит к обеднению почвы азотом. С другой стороны, денитрификаторы при сопряженном восстановлении нитратов окисляют продукты частичного разложения углеводов, тем самым, принимая участие в процессах биodeградации углеводов.

Таким образом, избыток органических углеродсодержащих веществ, поступающих с нефтью в почву, нарушая нормальный баланс биофильных элементов, обуславливает обеднение почвы биогенными элементами (кислородом, азотом и фосфором). Вследствие ухудшения агрохимических свойств загрязнённых почв происходит задержка роста и развития растений вплоть до полной их гибели при высокой степени загрязнения. Таким образом, загрязнение почв углеводородами и другими сопутствующими соединениями нефти, продуктами их трансформации, их биотоксичность, ухудшение условий аэрации и азотного питания растений оказывают комплексное воздействие на такую чрезвычайно важную характеристику как фитопродуктивность почв.

Проведение рекультивационных мероприятий после разливов нефти направлено на освобождение почв от легколетучих углеводородов, известных как самые токсичные для почвенной биоты и растений, на улучшение условий аэрирования, тем самым, способствуя увеличению активности микроорганизмов, принимающих участие в трансформации углеводородов нефти и окислительно-восстановительных процессах почвы. Внесение азотных удобрений обеспечивает увеличивающуюся численность почвенных микроорганизмов, сохраняя и повышая их суммарные физиологические функции, что очень важно при резком увеличении соотношения C:N в условиях избытка органического субстрата в почве. Таким образом, с химической точки зрения, рекультивационные мероприятия направлены на

активизацию всех факторов, позволяющих снизить и нормализовать соотношение C:N в почве - главный параметр, влияющий на фитопродуктивность.

Объектами полевых исследований явились выщелоченные черноземы, рекультивированные после загрязнения сернистой и девонской нефтью с последующим высевом яровой пшеницы. Исследования включали выделение зон загрязнения по заложенной трансекте, анализ растительности по развитию растений, наличию уродливых форм и определение содержания нефти в почве.

Объектами лабораторных экспериментов явились модельные почвенные образцы с различным содержанием нефти (0; 5; 7; 9; 12,5; 24; и 39 г на кг почвы), приготовленные путем смешения почвы, загрязненной сырой сернистой нефтью, и рекультивированной почвы. Используемые для приготовления модельных образцов почвы имели близкие агрохимические показатели и не содержали хлоридов (содержание легкорастворимых солей не более 0,05 %, обменного натрия не более 0,3 ммоль/100 г почвы).

В качестве основного контролируемого показателя в лабораторном и полевом экспериментах были выбраны, прежде всего, фитопродуктивность почв по отношению к двум наиболее чувствительным видам растений (согласно ИСО 11269-2:1995) - односемядольному - яровой пшенице и двусемядольному - гороху, всхожесть семян и рост растений; исследованы также параметры, характеризующие биологическую активность («дыхание») почв, экологическую токсичность их водных вытяжек, фильтратов и возможность миграции остаточной нефти из рекультивированных почв в сопредельные природные среды (по водно-миграционному, транслокационному, воздушно-миграционному и общесанитарному показателям вредности).

3.1 Фитопродуктивность почв в условиях лабораторных испытаний

По результатам вегетационного эксперимента в условиях лабораторных испытаний получены математические модели, описывающие зависимость средних величин фитомассы и всхожести семян растений от содержания нефтепродуктов в образцах почвы. Из двух тест-объектов, которые были выбраны для испытаний, несколько более чувствительным к нефтяному загрязнению оказался горох.

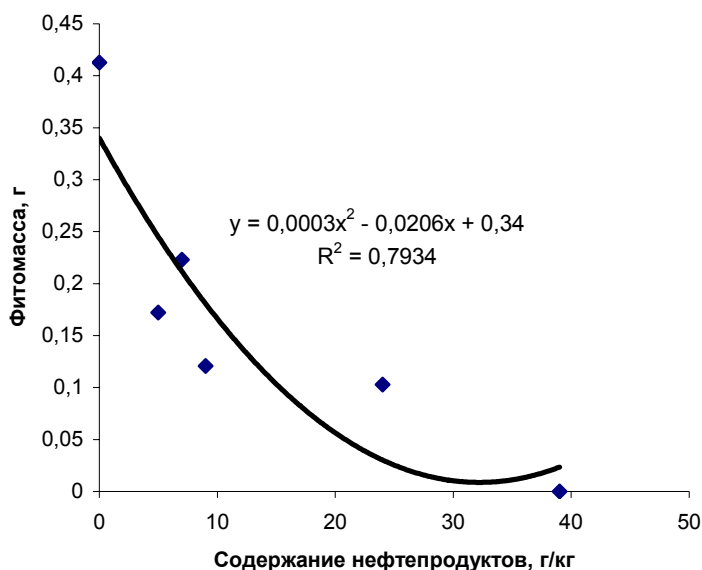


Рис.1 Зависимость фитомассы гороха (по сух. веществу) от содержания нефтепродуктов в почве (сернистая нефть)

3.2 Фитопродуктивность почв в условиях полевых испытаний

Результаты полевых исследований показали, что при концентрации сернистой нефти в почве до 3,46 г/кг растения еще имеют нормальное развитие. Явно слабое развитие растительности и отсутствие колосков отмечено на участках с содержанием нефти в почве 6,73 г/кг.

Анализ показателей развития и роста растений, произрастающих на участках с соизмеримым содержанием остаточной девонской и сернистой нефти, а также фитопродуктивности почв выявляет большую степень негативного воздействия сернистой нефти в почвах после рекультивации.

Получены также математические модели, описывающие зависимость усредненных параметров показателей развития яровой пшеницы (средняя фитомасса одного растения, средний рост растения до флаг-листа, средняя масса одного колоска) от содержания девонской и сернистой нефти в рекультивированных почвах (рис. 2).

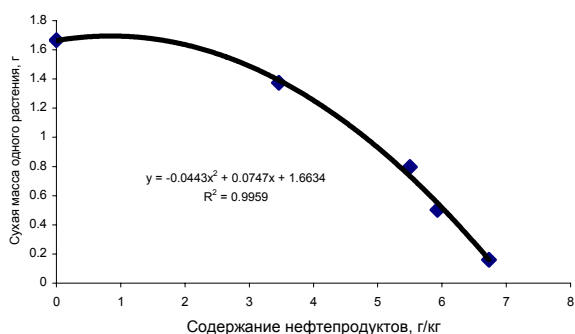


Рис.2 Средняя фитомасса одного растения яровой пшеницы (по сух.в-ву) в зависимости от содержания нефтепродуктов в рекультивированных почвах, загрязненных сернистой нефтью

3.3 Определение миграции остаточной нефти в сопредельные природные среды

3.3.1 Водно-миграционный показатель вредности

Результаты количественного определения нефтепродуктов в фильтрах (100 мл) на основе данных по двум сериям опытов показали, что остаточное содержание нефти 8,4 г/кг в рекультивированных почвах является безопасным для сопредельных водных сред.

3.3.2 Транслокация примесей металлов в растения

Оценен транслокационный в органы растений (фитоаккумуляционный) показатель, характеризующий миграцию металлов, входящих в состав нефти, в системе нефтезагрязненная почва – растение по результатам спектрального анализа образцов зерна пшеницы, выращенной на рекультивированных почвах после разлива необводненной сернистой нефти в условиях полевого опыта. Ни в одном из исследованных образцов зерна пшеницы, выращенных на загрязненных необводненной сернистой нефтью почвах вплоть до содержания 6,3 г/кг, содержание обнаруженных металлов не превышает значений соответствующих ПДК для почв.

Изучение зависимости содержания металлов в зерне пшеницы, выращенной на почвах, загрязненных сернистой нефтью различной степени обводненности, в условиях вегетационного и полевого опытов от нефтесодержания показало отсутствие какой-либо характерной зависимости между содержанием металлов в зерне пшеницы и содержанием нефти в почве, что свидетельствует, по-видимому, о том, что поступление металлов в растения не связано с нефтедобычей. В соответствии с этим транслокацию металлов, содержащихся в составе нефти, в органы растений не целесообразно учитывать при обосновании допустимого остаточного содержания нефти в почве в рекультивированных землях.

3.3.3 Воздушно-миграционный и общесанитарный показатели вредности

Потенциальную опасность для атмосферного воздуха на границе с нефтезагрязненными почвами могут представлять летучие алифатические углеводороды, а также аммиак, сероводород и диоксид серы.

Установлена максимальная интенсивность самоочищения почвы от нефтезагрязнения уже в первые сутки после загрязнения. Значительное уменьшение содержания нефти при этом связывается с испарением легких фракций (предельные углеводороды). По ранее полученным данным превышение ПДК алифатических углеводородов в атмосферном воздухе над почвой, загрязненной сернистой нефтью, не обнаруживалось вплоть до значений 5 г нефти на кг почвы. Очевидно, что опасностью загрязнения атмосферного воздуха предельными углеводородами на рекультивированных участках нефтезагрязненных почв через несколько лет после разлива нефти

можно пренебречь. Данный вывод подтвердился и хроматографическими исследованиями газовой фракции системы рекультивированная нефтезагрязненная почва - воздух на содержание предельных C_1 - C_{10} (суммарно) и непредельных C_2 - C_5 углеводородов.

Опыты по исследованию газовой фракции систем: почва, загрязненная сернистой нефтью, - воздух и рекультивированная почва – воздух по принятым методикам согласно РД 52.04.186-89 показали отсутствие эмиссии аммиака, сероводорода и диоксида серы из исследуемых проб почв в пределах чувствительности методов анализа.

Результаты санитарно-микробиологических исследований показали отсутствие влияния остаточного содержания нефти в почве после рекультивации на рост и развитие кишечных палочек до $C = 8,4$ г/кг.

3.4 Обоснование допустимого остаточного содержания нефти в почвах после проведения рекультивации нефтезагрязнённых земель

Результаты, приведенные в разделе 3.3, выявляют незначительную роль миграции остаточной нефти из рекультивированных почв в сопредельные природные среды по транслокационному, водно-миграционному, воздушно-миграционному и общесанитарному показателям вредности.

Лабораторные и полевые эксперименты по исследованию системы почва-растение показывают, что воздействие нефтезагрязненных почв наиболее сильно проявляется в отношении параметров развития и роста растений. Поэтому в качестве лимитирующего показателя вредности остаточного содержания нефти в рекультивированных почвах выступают параметры, характеризующие их фитопродуктивность.

Допустимым остаточным содержанием нефти в почвах (ДОСНП) после рекультивации нефтезагрязненных земель можно считать содержание нефти, приводящей к потере фитопродуктивности не более, чем на 15% по сравнению с соответствующими показателями, характерными для контрольного участка (Зильберман и др., 2003). При содержании нефти в почве, отвечающем ДОСНП, не должно наблюдаться значимого отрицательного воздействия на сопредельные среды, не должны происходить изменения почвенных свойств, влекущие за собой потерю устойчивости почвенной системы и невозможность выполнения педосферой своих экосистемных и биосферных функций.

Для определения величины допустимого содержания остаточной нефти в рекультивированных почвах полученные экспериментальные данные лабораторного моделирования и полевых исследований (разделы 3.1 и 3.2), аппроксимировали полиномом второй степени. Сглаживающим сплайном и методом интерполяции определили максимальное содержание нефти, не приводящее к снижению параметров роста и развития растений (фитомасса, всхожесть семян растений, рост растений) более, чем на 15 % от

контрольного опыта. Это содержание и было принято за допустимое остаточное содержание нефти в почве после проведения рекультивационных работ по данным лабораторного моделирования и полевых исследований.

Определенные величины ДОСНП приведены в таблицах 1 и 2.

Как было показано (раздел 3.1), из двух растений, которые были выбраны для испытаний в качестве тест-объектов, несколько более чувствительным к загрязнению почвы сернистой нефтью оказался горох.

Таблица 1

Допустимое остаточное содержание нефти в рекультивированной почве после загрязнения сернистой нефтью почве по данным лабораторных исследований

Лимитирующий показатель вредности	ДОСНП, г/кг	
	горох	пшеница
Фитопродуктивность почв	<u>2,9</u> ($y = 0,0003x^2 - 0,02x + 0,34$; $R^2 = 0,79$)	3,0 ($y = 0,0001x^2 - 0,01x + 0,21$; $R^2 = 0,96$)
Всхожесть	3,0 ($y = 0,05x^2 - 3,65x + 76,0$; $R^2 = 0,85$)	3,5 ($y = 0,05x^2 - 3,84x + 85,3$; $R^2 = 0,91$)

Анализ результатов (табл. 1) экологического нормирования остаточного содержания нефти в рекультивированных почвах в условиях вегетационного опыта позволяет выбрать в качестве норматива минимальную (наиболее жесткую) из полученных значений ДОСНП, составляющую 2,9 г/кг.

Таким образом, для условий вегетационных опытов величина ДОСНП лимитируется фитопродуктивностью почв по отношению к гороху, использованному в качестве тест-объекта.

Что касается результатов экологического нормирования остаточного содержания двух видов нефти в рекультивированных почвах в условиях полевого опыта (табл. 2), то, прежде всего, обращает на себя внимание большая токсичность сернистой нефти каменноугольных отложений: в рекультивированной почве, загрязнённой девонской нефтью, величина ДОСНП равна 4,3 г/кг, а в рекультивированной почве, загрязнённой сернистой нефтью, эта величина составляет 3,3 г/кг.

Анализ результатов полевых испытаний позволяет выбрать в качестве норматива минимальную (наиболее жесткую) из полученных значений ДОСНП, составляющую 3,3 г/кг.

Таким образом, для условий полевого опыта величина ДОСНП для рекультивированной почвы после ее загрязнения сернистой нефтью лимитируется также параметром развития растений (средняя высота растения до флаг-листа).

Таблица 2

Допустимое остаточное содержание нефти в рекультивированной почве по данным полевых исследований

Лимитирующий показатель вредности	ДОСНП, г/кг почвы	
	Сернистая нефть	Девонская нефть
Фитопродуктивность почв	3,6	<u>4,3</u>
Средняя масса одного колоска	4,3	5,3
Средняя высота растения до флаг-листа	<u>3,3</u>	5,0

Из двух полученных результатов экологического нормирования остаточного содержания нефти в рекультивированных почвах в условиях вегетационных опытов (2,9 г/кг) и полевых экспериментов (3,3 г/кг) в качестве норматива допустимого остаточного содержания нефти в выщелоченных черноземах выбираем минимальную (наиболее жесткую) из полученных значений ДОСНП, составляющую 2,9 г/кг. Этот вывод согласуется со всей совокупностью полученных результатов.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов и анализа полученных результатов для допустимого остаточного содержания нефти в почве после проведения рекультивационных и других восстановительных работ для выщелоченных черноземов РТ (с содержанием легкорастворимых солей $\leq 0,05$ %, обменного натрия $\leq 0,3$ ммоль/100 г) может быть рекомендована величина 2,9 г/кг. На уровне рекомендованной величины ДОСНП 2,9 г/кг сернистой нефти в рекультивированных почвах можно надежно гарантировать отсутствие значимого негативного воздействия остаточного содержания нефти в почве на параметры роста и развития растений и на сопредельные природные среды.

Обоснованный в данной работе норматив получил положительное заключение государственной экологической экспертизы Управления по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора РФ по РТ, материалы готовятся для включения в Государственный реестр экологических нормативов.

3.5 Оценка эколого-экономической эффективности мероприятий по рекультивации нефтезагрязненных земель

Проведено сравнение экологической безопасности нефтезагрязненных земель до и после их рекультивации.

Соответствующий санитарно-гигиенический норматив предельно допустимой концентрации (ПДК 1,5 г/кг) сернистой нефти в выщелоченных черноземах РТ был обоснован ранее ТатНИПИнефть. Лимитирующим показателем вредности при определении ПДК сернистой нефти определена фитопродуктивность почв по отношению к яровой пшенице.

Сравнительный анализ результатов, полученных экспериментально (раздел 3.3) и литературных данных, обработанных нами методами математической статистики, опасности загрязнения сопредельных водных объектов по водно-миграционному признаку вредности из нефтезагрязненных почв до и после их рекультивации показал, что проведение рекультивации нефтезагрязненных почв снижает опасность миграции нефти в сопредельные водные объекты в более чем в 2 раза.

Результаты токсикологического анализа почв до и после их рекультивации с применением в качестве тест-объектов организмов *Paramecium caudatum* и *Ceriodaphnia affinis* выявляют, прежде всего, большую чувствительность *Ceriodaphnia affinis* на содержание нефти в исследуемых почвенных образцах. Этот тест-объект рекомендован нами для целей мониторинга.

Токсичность нефтезагрязненных почв резко снижается после проведения рекультивационных мероприятий: так, кратность разбавления до допустимого уровня смертности тест-объектов (10%), равная 14,9, достигается в случае свежего загрязнения сернистой нефтью при ее содержании в почве 5,0 г/кг, в то время, как для почв после рекультивации такой уровень токсичности достигается уже при значительно большем остаточном содержании нефти в почве (41,1 г/кг).

Этот вывод подтверждается и результатами опытов по исследованию биологической активности («дыхания») почв, загрязненных сырой сернистой нефтью, и почв после рекультивации: увеличение интенсивности продуцирования CO₂ почвой после проведения рекультивации указывает на повышение численности микрофлоры, обеспечивающей снижение и снятие токсичности остаточной нефти вплоть до содержания 8,4 г/кг почвы.

Применение аналогичного по определению ДОСНП подхода (результаты, отвечающие снижению контролируемых характеристик не более чем на 15 % от контрольного опыта) к литературным данным по определению ПДК сернистой нефти в выщелоченных черноземах по фитопродуктивности позволяет сделать вывод, что в свежезагрязненных выщелоченных черноземах, достоверное влияние сернистой нефти на фитопродуктивность начинается при её содержании в почве в среднем 1,65 г/кг.

Существенно большее значение допустимого остаточного содержания нефти в рекультивированных почвах (2,9 г/кг) по сравнению с допустимым содержанием сернистой нефти (1,65 г/кг) в выщелоченных черноземах РТ выявляет повышение экологической безопасности нефтезагрязненных почв

после их рекультивации, т.е. высокую эффективность проводимых на территории РТ мероприятий по снижению негативного воздействия нефтезагрязненных почв на окружающую среду.

Расчетами показано, что введение в систему управления охраной окружающей среды норматива ДОСНП позволит получить экономический эффект в размере 1612,416 тыс. руб. с одного гектара за счет не взыскания вреда за загрязнение почв РТ нефтепродуктами после проведения рекультивационных мероприятий ($K_{ЗАГ}=0$) за вычетом затрат на рекультивацию нефтезагрязненных земель.

ГЛАВА 4 МЕТОДЫ МИНИМИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ НЕФТЬЮ И НЕФТЕШЛАМАМИ В НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ

4.1 Ограничение нефтезагрязнения почв

Для оптимизации системы управления в обращении с нефтесодержащими отходами и ограничения нефтезагрязнения почв значительный интерес представляет оценка класса опасности и объемов их образования в зависимости от источника в привязке с рекомендациями по их обработке и использованию.

4.1.1 Определение класса опасности нефтезагрязненной почвы

Расчетным путем определена опасность для сопредельных природных сред почв, загрязненных необводненной нефтью, и ранжирован диапазон содержания нефти в нефтезагрязненных почвах III (>275 г/кг) и IV (≤ 275 г/кг) классов опасности. Критерий отнесения почв, загрязненных необводненной сернистой нефтью, к IV классу опасности согласуется с результатами токсикологических опытов. Расчет согласован с ГУПР РФ по РТ.

4.1.2 Оценка количеств образования нефтезагрязненной почвы

В работе оценено количество нефтезагрязненных почв, образующихся в случаях разлива нефти в результате разгерметизации трубопроводов или аварий, и класс их опасности для окружающей природной среды; при этом учитывались: плотность нефтезагрязнённой почвы, площадь аварийного разлива и глубина проникновения нефти в почву. Масса нефтезагрязненной почвы III класса опасности (подлежащая вывозу на установку по выделению нефти) составляет 1,36т (для трубопровода нефтесбора) и 4,08т (для напорного нефтепровода), масса нефтезагрязненной почвы с остаточным содержанием нефти IV класса опасности (подлежащей рекультивации) составляет 0,068т (для трубопровода нефтесбора) и 0,204т (для напорного нефтепровода).

4.1.3 Разработка нормативов образования нефтесодержащих отходов и рекомендации по утилизации

Проведен анализ технологических процессов в сфере деятельности ОАО «Татнефть» и систематизированы основные источники образования

нефтедержащих отходов (бурение скважин; ремонт емкостей на установках первичной подготовки нефти; очистка резервуаров хранения нефти, нефтепродуктов, проведение химических анализов). Для упрощения расчетов экологических платежей разработаны нормативы образования нефтедержащих отходов для случаев аварийных разливов нефти из-за порывов трубопроводов, строительства и ремонта скважин, проведения химических анализов. Приведены рекомендации по их утилизации.

4.1.4 Оценка экономической эффективности предлагаемых нормативов

Расчет экономической эффективности показал, что введение в действие предлагаемых нормативов образования не утилизируемых нефтедержащих отходов позволяет предотвратить экологический ущерб ОАО «Татнефть» для окружающей среды на 21,8 млн. руб. в год.

4.2 Разработка рекомендаций по минимизации утечек из трубопроводов, используемых в системе нефтесбора

Для снижения риска утечек из трубопроводов, используемых в системе нефтесбора, значительный интерес представляет минимизация утечек из трубопроводов, используемых в системе нефтесбора, за счет создания эффективных коррозионнозащитных составов.

4.2.1 Определение защитных свойств антикоррозионных составов предлагаемых, для защиты межтрубного пространства МПТ

В целях подбора антикоррозионного состава для нанесения на внутреннюю металлическую поверхность металлопластмассовых труб проведены комплексные лабораторные исследования коррозионнозащитных товарных материалов, предлагаемых в литературе, составов на их основе, а также составов на основе используемой в настоящее время ингибирующей мастики, которая не удовлетворяет производителей способом нанесения, приводящим к уменьшению её коррозионнозащитных свойств.

Исследование времени, в течение которого высушивали образец, показало, что для всех исследованных составов время, после которого продукт не перетекает за контрольную черту, составляет меньше 25 мин, т.е. соответствует «норме».

По значению кинематической вязкости составов (некоторые составы приведены в табл. 3), определяющей возможность их нанесения на поверхность методом пульверизации, некоторые продукты (Мовитин, НГ-222 и Кормин) оказались неэффективными для распыления в товарной форме. Поэтому составлялись композиции на их основе путем разбавления ксилолом до вязкости, предусмотренной требованиями к распылению, в соотношениях, приведенных в таблице 3.

Таблица 3

Результаты гравиметрических испытаний антикоррозионных составов

Состав антикоррозионного покрытия	Кинематическая вязкость, с	Время выдержки на воздухе	Скорость коррозии, г/ м ² · час	Степень защиты, %	Визуальная картина
Образец Ст.3 без покрытия	-	-	0,02925	-	Общая коррозия
НГ-222(80%об.)+ксилол(20%об.)	25	25мин	0,00069	97,63	Отсутствие следов коррозии
НГ-222(90%об.)+ксилол(10%об.), с последующим механическим удалением пленки	45,6	25мин	0,00191	93,47	Отдельные локальные коррозионные участки
Кормин + машинное масло (1:1 масс.)	150	25мин	0,0013	95,56	Покрyтия целые; образцы чистые с металлич. блеском
Кабинор	53	25мин	0,00085	97,08	Образцы чистые с металлич. блеском
Оремин-АЦ	Не определяется	25мин	0,00109	96,27	Образцы чистые с металлич. блеском
К-17	119	25мин	0,00063	97,85	Образцы чистые с металлич. блеском

После нанесения исследованных составов на образцы и последующего испарения растворителя на поверхности образца образуется пластичная полутвердая пленка различной толщины, выполняющая функции защитного покрытия. Толщина пленки, например, для состава НГ-222(90%об.)+ксилол(10%об.)- составила 23,7 мкм. Изменение времени выдержки (высыхания) пленки на воздухе с 24 часов до 25 минут не оказывает влияния на антикоррозионные свойства испытуемых составов, а в ряде случаев (Кабинор, Оремин-АЦ, К-17) показатели даже улучшаются, что, по-видимому, связано с участием молекул растворителя невысохшей пленки в процессе вытеснения воды и агрессивного электролита с поверхности пленки, и, таким образом, в торможении ранних стадий коррозионного процесса. Разбавление Мовитина ксилолом или дистиллятом до вязкости, предусмотренной требованиями к распылению,

привело к снижению защитных свойств этих покрытий по сравнению с Мовитином в товарной форме. Гравиметрические исследования показали хороший защитный эффект составов на основе НГ–222, Кормин, Кабинор, Оремин-АЦ, К-17.

Электрохимические методы исследования показали, что ингибиторы коррозии, входящие в состав перечисленных покрытий, сдвигают стационарный потенциал металла в положительную область, и резко снижают ток анодного растворения (рис. 3, 4). Выявлен эффект последействия, обнаруживаемый после смыва с образцов (НГ -222 (80% об.) + ксилол (20% об.); Мовитин + ксилол (4:1) масс.) защитной пленки растворителем и при ее механическом удалении (рис. 4), а также по данным гравиметрического метода. Высказано предположение, что действие ингибиторов коррозии связано не просто механической изоляцией внутренней поверхности трубопровода, но и с образованием хемосорбционно-адсорбционных слоев, пассивирующих металл, сдвигающих его стационарный потенциал в положительную область и резко снижающий ток анодного растворения.

Таблица 4

Электрохимические показатели исследованных антикоррозионных составов (электрод - Ст.3; электролит - 3%-ный раствор NaCl)

Состав антикоррозионного покрытия	Значение стационарного потенциала, мВ	Плотность тока коррозии, мА/ см ²
Электрод без покрытия	-670	0,10
НГ-222(80%об.)+ ксилол(20%об.)	-532	0,001480
Электрод после снятия пленки НГ-222(80%об.)+ ксилол(20%об.)	-591	0,005370
НГ-222(90%об.)+ ксилол(10%об.)	- 386	0,000054
Мовитин + ксилол (4:1 масс.)	- 440	0,000076
Электрод после снятия пленки Мовитин + ксилол (4:1 масс.)	- 586	0,012300
КОПА +ГКЖ + солярка (3:3:4 масс.)	- 587	0,002340
КОПА+ГКЖ + солярка (43:30:40 масс.)	- 495	0,000234
Оремин-АЦ	- 545	0,000479
К-17	- 558	0,000129

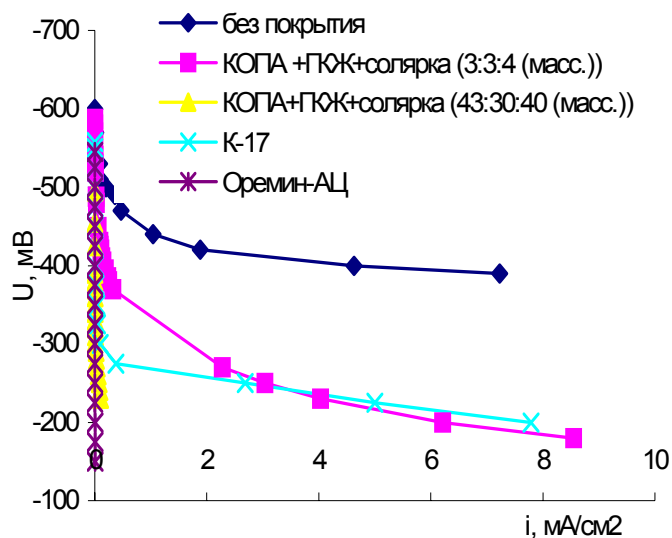


Рис. 3
Потенциостатические поляризационные кривые (Ст.3, 3% NaCl)

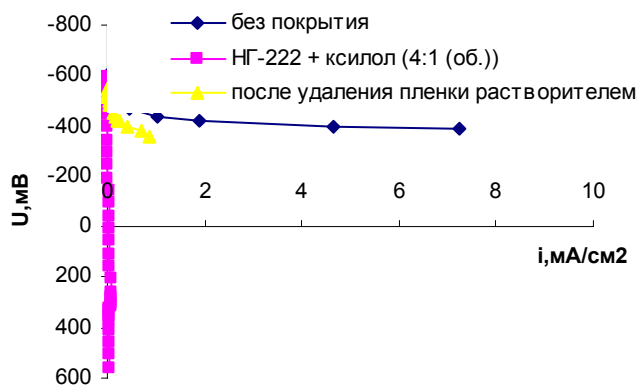


Рис. 4
Потенциостатические поляризационные кривые (Ст.3; 3%NaCl)

4.2.2 Рекомендации эффективного состава для снижения риска утечки нефти из металлопластмассовых труб при нефтесборе

На основе результатов комплексных лабораторных исследований предложены эффективные ингибирующие составы, в т.ч. разработанные на основе товарных материалов, для антикоррозионной защиты и снижения риска утечки нефти при нефтесборе: Кабинор (ТУ 38.401-58-69), НГ-222, разбавленный ксилолом (4:1 и 9:1 об.), защитный смазочный материал «Оремин-АЦ» (ТУ 0258-150-05767887-00), консервационное масло К-17 (ГОСТ 10877-76), защитный состав Кормин (ТУ 38. 1011159-88), разбавленный машинным маслом (1:1 масс.).

ВЫВОДЫ

1. На основе результатов лабораторных и полевых исследований нефтезагрязненных почв на территории деятельности ОАО «Татнефть» после проведения рекультивационных работ по оценке воздействия остаточного содержания нефти на фитопродуктивность почв (выщелоченных черноземов), на качество сопредельных природных вод, атмосферного воздуха, биологическую активность и санитарное состояние почв, на транслокацию металлов в растения показано, что остаточное количество нефти в почвах после рекультивации оказывает наибольшее (лимитирующее) воздействие на фитопродуктивность почв по отношению к двусемядольному растению - гороху.

2. Экологическое нормирование допустимого остаточного содержания нефти в почвах (ДОСНП), загрязненных сернистой нефтью, после рекультивации показало, что для выщелоченных черноземов с содержанием легкорастворимых солей не выше 0,05 % и обменного натрия не выше 0,3 ммоль/100 г величина ДОСНП составляет величину 2,9 г/кг почвы.

3. Существенно большее значение ДОСНП для рекультивированных почв (2,9 г/кг) по сравнению с определенным в работе допустимым уровнем содержания сырой сернистой нефти (1,65 г/кг) в выщелоченных черноземах РТ выявляет повышение экологической безопасности нефтезагрязненных почв после их рекультивации. Последнее доказывается также значительным (более, чем в 8 раз) снижением токсичности водных вытяжек из образцов почв после рекультивации для *Paramecium* с. и *Ceriodaphnia* aff. и снижением (более, чем вдвое) опасности миграции нефти в природные воды из рекультивированных почв. Установленная большая чувствительность *Ceriodaphnia* aff. на содержание нефти в исследуемых почвенных образцах позволяет рекомендовать этот тест-объект для целей мониторинга.

4. Определен класс опасности почв, загрязненных необводненной сернистой нефтью, для природной среды и ранжирован диапазон содержания нефти в почвах для III (> 275 г/кг) и IV (≤ 275 г/кг) классов опасности. Критерий отнесения почв, загрязненных необводненной сернистой нефтью, к IV классу опасности согласуется с результатами токсикологических опытов.

5. С учетом плотности нефтезагрязнённой почвы, площади аварийного разлива и глубины проникновения нефти в почву и класса опасности нефтезагрязнённой почвы оценено количество ее образования при разливах нефти в результате разгерметизации трубопроводов или аварий. Масса нефтезагрязненной почвы III класса опасности (подлежащая вывозу на установку по выделению нефти) составляет 1,36т (для трубопровода нефтесбора) и 4,08т (для напорного нефтепровода), Масса нефтезагрязненной почвы с остаточным содержанием нефти IV класса опасности (подлежащей рекультивации) составляет 0,07т (для трубопровода нефтесбора) и 0,20т (для напорного нефтепровода).

6. Для минимизации нефтяного загрязнения почв и оптимизации системы управления в обращении с нефтесодержащими отходами проведен анализ технологических процессов в сфере деятельности ОАО «Татнефть». К основным источникам образования нефтесодержащих отходов относятся: бурение скважин; ремонт емкостей на установках первичной подготовки нефти; очистка резервуаров хранения нефти, нефтепродуктов; проведение химических анализов в лабораториях. Разработаны нормативы образования нефтесодержащих отходов для случаев аварийных разливов нефти из-за порывов трубопроводов, строительства и ремонта скважин, проведения химических анализов в привязке с рекомендациями по обработке нефтесодержащих отходов или их использованию.

7. На основе результатов комплексных лабораторных исследований рекомендованы эффективные ингибирующие составы для антикоррозионной защиты и снижения риска утечки нефти из металлопластмассовых труб при нефтесборе, в т.ч. составы, разработанные на основе товарных материалов: Кабинор (ТУ 38.401-58-69), НГ-222, разбавленный ксилолом до 80-90% (по объему), защитный смазочный материал «Оремин-АЦ» (ТУ 0258-150-05767887-00), консервационное масло К-17 (ГОСТ 10877-76), защитный состав Кормин (ТУ 38. 1011159-88), разбавленный машинным маслом (1:1 масс.).

8. Выявлен эффект последействия, обнаруживаемый после смыва с образцов (НГ-222 (80% об.) + ксилол (20% об.); Мовитин + ксилол (4:1 масс.) защитной пленки растворителем и при ее механическом удалении, а также по данным гравиметрического метода. Высказано предположение, что действие ингибиторов коррозии связано не просто с механической изоляцией внутренней поверхности трубопровода, но и с образованием хемосорбционно-адсорбционных слоев, пассивирующих металл, сдвигающих его стационарный потенциал в положительную область и резко снижающий ток анодного растворения.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Шайдуллина, И.А. Оценка экологической эффективности мероприятий по рекультивации нефтезагрязненных земель [Текст]/ Р.Р. Ибатуллин, И.А. Шайдуллина, В.З. Латыпова, И.И. Мути // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2006. - № 8. – С.14 –18.
2. Шайдуллина, И.А. Разработка нормативов образования нефтесодержащих отходов [Текст] / Р.Р. Ибатуллин, И.И. Мути, Н.М. Исхакова, И.А. Шайдуллина // Нефтяное хозяйство.- 2006. - № 7. – С. 12-13.
3. Шайдуллина, И.А. Основные направления утилизации отходов бурения [Текст] / И.И. Мути, И.А. Шайдуллина, А.Н. Глебов // Вестник Татарстанского отделения Российской Экологической Академии.- 2002.- № 3-4.- С.131-134.

4. Шайдуллина, И.А. Исследование стойкости образцов эластомеров для винтовых насосов в промышленных жидкостях [Текст] / И.И. Мутин, В.М. Валовский, Н.М. Исхакова, К.Г. Сахабутдинов, И.А. Шайдуллина, В.С. Золотухина // Интервал.- 2003.- № 4 (51). - С. 68 – 72.
5. Шайдуллина, И.А. Оценка влияния условий эксплуатации на долговечность эластомеров скважинных винтовых насосов для добычи нефти [Текст] / И.И. Мутин, В.М. Валовский, Б.В. Аристов, Н.М. Исхакова, И.А. Шайдуллина // Интервал.- 2004.- № 4–5 (63-64).- С. 31 – 37.
6. Шайдуллина, И.А. Обоснование экологически безопасного остаточного содержания нефти в рекультивированных почвах Республики Татарстан [Текст] / И.И. Мутин, Н.М. Исхакова, И.А. Шайдуллина, К.Г. Сахабутдинов, Н.В. Павлюк // Вестник Татарстанского отделения Российской Экологической Академии.- 2006. - № 1.- С. 84-89.
7. Шайдуллина, И.А. Разработка рекомендаций по минимизации утечек из трубопроводов, используемых в системе нефтесбора [Текст] /И.А. Шайдуллина, И.И. Мутин, Н.М. Исхакова, В.З. Латыпова, А.Н. Глебов // Вестник Татарстанского отделения Российской Экологической Академии. - 2006.- № 1.- С. 89-95.
8. Шайдуллина, И.А. Разработка норматива допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почве (ДОСНП) для выщелоченных черноземов Республики Татарстан [Текст]/ Р.Р. Ибатуллин, И.И. Мутин, Н.М. Исхакова, И.А. Шайдуллина, К.Г. Сахабутдинов, Н.В. Павлюк // Интервал. – 2006. - № 2 . – С. 6-10.
9. Shaidullina, I.A. Development of Standards of Allowable Concentration of Oil in leached Chernozem in Republic of Tatarstan [Текст] / R.R. Ibatullin, I.I. Mutin, I.A. Shaidullina, N.M. Iskhakova, K.G. Sakabutdinov, N.V. Palyuk, V.Z. Latypova // Environ. Radioecol. Appl. Ecol, 2006. - V.12, N1. - P. 32-38.
10. Шайдуллина, И.А. РД 153-39.2–258-02 Унифицированные методики определения физико-химических свойств нефти и анализа пластовых и сточных вод [Текст] / И.И. Мутин, Н.М. Исхакова, И.А. Шайдуллина, А.А. Абдулмазитова.- Бугульма: ТатНИПИнефть, 2002. – 171 с.
11. Шайдуллина, И.А. РД 153-39.0–244-0 Технологический регламент процесса утилизации жидких и твердых отходов химических лабораторий подразделений ОАО «Татнефть» [Текст] / И.И. Мутин, Н.М. Исхакова, И.А. Шайдуллина. - Бугульма: ТатНИПИнефть, 2002. – 18 с.
12. Шайдуллина, И.А. РД 153-39.0–307-03 Расчет класса опасности нефтезагрязненной почвы [Текст] / И.И. Мутин, И.А. Шайдуллина.- Бугульма: ТатНИПИнефть, 2003. – 9 с.